

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 06-267589

(43)Date of publication of application : 22.09.1994

(51)Int.Cl.

H01M 10/40

(21)Application number : 05-049242

(71)Applicant : ASAHI CHEM IND CO LTD

(22)Date of filing : 10.03.1993

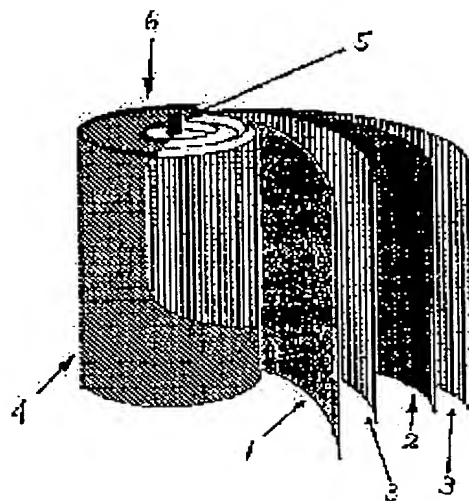
(72)Inventor : KAWAKAMI FUMIAKI
NAKAJIMA TAKAYUKI
SUZUKI YOSHIO

(54) ELECTROLYTE FOR ORGANIC SOLVENT BATTERY

(57)Abstract:

PURPOSE: To enhance characteristics at high and low temperatures, and thereby obtain electrolytes high in performance by impregnating the electrolytes with mixed solvent mainly composed of ethylene carbonate, and of organic solvent having a specified melting point and a specified boiling point.

CONSTITUTION: Electrolytes are impregnated with mixed solvent mainly composed of ethylene carbonate, and of organic solvent which remains in a liquid state at -20°C , and has a boiling point greater than 160°C at atmospheric pressure. In the case of organic solvent, if a temperature for solidification is high, discharge characteristics are degraded at low temperatures, and if a boiling point is low at atmospheric pressure, safety is lowered when the solvent is erroneously used, and there are hydrocarbon compound such as decane, butyl benzene and the like, ester group such as diethyl phthalate and the like, ether group, ketone group and the like. As electrolytes, lithium salt is preferable. The adoption of the aforesaid electrolytes in a non-aqueous battery which can be charged/discharged, and is composed of a positive electrode 1, a negative electrode 2 and a separator 3 permits characteristics at high and low temperatures to be enhanced.



LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision
of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's
decision of rejection]

[Date of extinction of right]

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平6-267589

(43)公開日 平成 6 年(1994) 9 月22日

(51)Int.Cl.⁵

H 0 1 M 10/40

識別記号

A

庁内整理番号

F I

技術表示箇所

審査請求 未請求 請求項の数 1 O L (全 5 頁)

(21)出願番号 特願平5-49242

(22)出願日 平成 5 年(1993) 3 月10日

(71)出願人 000000033

旭化成工業株式会社

大阪府大阪市北区堂島浜 1 丁目 2 番 6 号

(72)発明者 川上 文明

神奈川県川崎市川崎区夜光 1 丁目 3 番 1 号

旭化成工業株式会社内

(72)発明者 中島 孝之

神奈川県川崎市川崎区夜光 1 丁目 3 番 1 号

旭化成工業株式会社内

(72)発明者 鈴木 良雄

神奈川県川崎市川崎区夜光 1 丁目 3 番 1 号

旭化成工業株式会社内

(54)【発明の名称】 有機溶媒系電池用電解液

(57)【要約】

【目的】 充放電特性の良好な非水系電池用の有機溶媒系電解液を提供する。

【構成】 非水系電池に用いる電解液で、主として炭酸エチレンおよび-20℃において液体で、かつ常圧における沸点が160℃以上の有機溶媒および電解質から構成される有機溶媒系電解液。

【効果】 該電解液の使用により、高性能で実用的な非水系電池が得られる。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 主として炭酸エチレンおよび -20°C において液体で、かつ常圧における沸点が 160°C 以上の有機溶媒との混合溶媒に電解質を含有させてなることを特徴とする充放電可能な非水系電池用の有機溶媒系電解液

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明は非水系電池に用いる有機溶媒系電解液に関する。

【0002】

【従来の技術】リチウム塩を含有する有機溶媒を電解液とした非水系電池には、正極の活物質としては、例えばリチウム含有遷移金属カルコゲン化合物を、負極の活物質としては、例えば種々の炭素質材料を用いる例が知られている。このうち負極の活物質に用いる炭素質材料には種々のものが知られている。その中でも、種々のコークス、アセチレンブラック、活性炭、ニードルコークス及びグラファイト等が代表的な材料である。このうちのグラファイトは炭素網面の間隔が狭く ($d_{002} < 0.37 \text{ nm}$)、炭素網面及び網面の積層方向に成長したものである。このような炭素質材料は陽イオン、陰イオンのどちらもその炭素網面間にドーピングし、層状化合物を形成することが知られており、導電材料、有機合成反応用の触媒や非水系電池として応用されている。特に、グラファイトを負極の活物質として用いることは特開昭57-208079号公報、特開昭58-192266号公報、特開昭59-143280号公報、特開昭60-54181号公報、特開昭60-182670号公報、特開昭60-221973号公報、特開昭61-7567号公報、特開平1-311565号公報などに提案されている。これらの発明には使用できる有機溶媒としてプロピレンカーボネイト（以下PCと略記す）、テトラヒドロフラン（以下THFと略記す）、ガンマブチロラクトン（以下 γ -BLと略記す）、1,2-ジメトキシエタン（以下DMEと略記す）、スルホランなどが記載されている。実施例としては LiClO_4 あるいは LiBF_4 を用い、代表的溶媒としてPCあるいはTHFを用いている。これらの非水系電池において電解質のリチウム塩の特性は極めて重要である。例えば、代表的な非水系電池用の有機溶媒であるPCは、グラファイトを負極に用いた系では電気化学的にPCが分解し、単独では使用できないことが知られている。同様に代表的な非水系電池用溶媒である炭酸エチレン（以下ECと略記す）は融点約 37°C であることから常温および低温の使用において不都合を生じる。さらに、THFやDMEは沸点が低いために使用を想定される高温領域においては蒸気圧が高くなり実用上の問題を生じる。また、 γ -BLは、高温においては徐々に電池特性が変化するという不都合がある。実用的な非水系電池では常温における充放

電特性のみでなく、低温における充放電特性や高温における安全性等が良好であることも必須の条件である。そのためには、電池を構成する電解液の特性が極めて重要であるにもかかわらず、従来の発明ではこれらに関する記述が不十分であり、実用に供する非水系電池としては甚だ不満足なものであった。

【0003】

【発明が解決しようとする課題】本発明の課題は実用的な非水系電池の特性として重要な高温及び低温における特性を向上するための、高性能な有機溶媒系電解液を提供するものである。

【0004】

【課題を解決するための手段】本発明者等は前記課題を解決するために、電解液に用いる有機溶媒種を鋭意検討した結果、特定の特性を有する有機溶媒を用いることで極めて充放電特性の優れた実用的な非水系電池が得られることを見出し、本発明に至ったものである。すなわち、充放電可能な正極および負極と有機溶媒系電解液からなる非水系電池に用いる有機溶媒系電解液に関し、主として炭酸エチレンおよび -20°C において液体で、かつ常圧における沸点が 160°C 以上の有機溶媒との混合溶媒に、電解質を含有させてなることを特徴とする非水系電池用有機溶媒系電解液を提供する。

【0005】以下、本発明を詳細に説明する。非水系電池に用いる有機溶媒には、種々の特性が必要であるとされている。例えば、ガバノの著書(J. P. GABANO, "Lithium u Battery", Academic Press)によれば、非プロトン性極性溶媒に分類される溶媒が推奨され、さらに溶媒自身の分解等によって気体成分を放出しないこと、リチウム塩の溶解性および解離性の観点から誘電率が大きいことが好ましいとされている。然るに、この基準から一般的には最も好ましい溶媒であるPC、ECおよび γ -BLは前述のように炭素質材料の負極と組み合わせて使用するにはそれぞれの不都合がある。そこで本発明の発明者らは、単独成分ではなく、ECに種々の溶媒を組み合わせた混合溶媒を鋭意検討することで本発明に至ったものである。本発明の電解液に用いる有機溶媒は、ECに -20°C において液体で、かつ常圧における沸点が 160°C 以上の有機溶媒を混合したものを主たる成分とする。ECの含有量としては特に制限はないが20%から80%が好ましい。さらに好ましくは40%から70%である。炭酸エチレンが低濃度では電流効率が低くなるので好ましくない。また高濃度では出力特性が悪化する。

【0006】本発明における -20°C において液体で常圧における沸点が 160°C 以上の有機溶媒の種類に特に制限はなく、また、2種類以上の有機溶媒を混合したものも含まれる。さらには、 -30°C において液体であること及び/または常圧における沸点が 170°C 以上であることが好ましい。最も好ましくは、 -40°C において液体であること及び/または常圧における沸点が 180

℃以上であることである。凝固する温度が高いと低温における放電特性が悪化する。常圧における沸点が低いと誤用時の安全性が低下する。本発明でいう有機溶媒とは、直鎖状、分岐状および環状の化合物であり、炭素、酸素、水素および硫黄の各原子およびその他を原子から構成される。すなわち、炭素および水素原子のみから構成される化合物以外にカルボン酸、リン酸、硫酸、炭酸等のエステル、エーテル、酸無水物、ケトン、アルデヒド、アセタール等を含みニトロ基、アミノ基、アルコール基等の原子団にその水素原子が置換されていることを妨げない。さらに、窒素、酸素および硫黄等のヘテロ原子によって炭素原子が置換された化合物も本発明に含まれる。また、常圧における沸点が160℃以上で-20℃において液体であること以外に制限はないが、比誘電率が1.5以上60以下であることが好ましく、さらには比誘電率が2以上40以下であることが好ましい。比誘電率が2以上35以下であることが最も好ましい。一般に有機溶媒系電解液に用いる有機溶媒は電解質のリチウム塩の溶解度及びその解離性の観点から誘電率が大きいことが望まれるが、本発明の電解液では誘電率が大き過ぎると溶媒自身の分解性が生じ、好ましくなかった。また、誘電率が小さ過ぎるとリチウム塩を含む溶媒との相溶性に難があった。また、出力特性の観点から、常温における粘度が2cP以下である溶媒は好ましい適用例である。これらの有機溶媒の好適な例としては、デカン、ブチルベンゼン、テトラリン、ジエチルベンゼン、ペンチルベンゼン等の炭化水素化合物、シュウ酸ジエチル、シュウ酸ジブチル、マロン酸ジエチル、マレイン酸ジブチル、安息香酸エチル、安息香酸プロピル、フタル酸ジエチル、酢酸ベンジル、酢酸アミル、γ-ブチロラクトン、リン酸トリブチル等のエステル類、ベンジルエチルエーテル、ジヘキシルエーテル、フェネトール、ジエチレングリコールジエチルエーテル、エチレングリコールジブチルエーテル等のエーテル類、イソブチルケトン等のケトン類、N-メチルピロリドン、NNジメチルホルムアミド等の含N化合物、及びこれらの混合物がある。

【0007】また、炭酸エチレン、および-20℃において液体で常圧における沸点が160℃以上の有機溶媒以外の溶媒を50容積%以下、さらに好ましくは25容積%以下の濃度で含むことを除かない。この炭酸エチレン、および-20℃において液体で常圧における沸点が160℃以上の有機溶媒以外の溶媒としては、特に制限はなく、単一の組成および2種以上の混合溶媒を含み、常圧における沸点が100℃から160℃の間にあるものが好ましく、オクタン、ノナン、1-オクテン、1-ノナン、トルエン、キシレン、エチルベンゼン等の炭化水素化合物、ジブチルエーテル、アニソール、ジオキサソ、ジエトキシエタン、ジグリム等のエーテル類、ギ酸ブチル、酢酸プロピル、酢酸ブチル、酢酸ペンチル、

プロピオン酸ブチル、ジエチルカーボネート等のエステル類、ペンタノン、シクロペンタノン、シクロヘキサノン、ヘキサノン、ヘプタノン等のケトン類等がある。

【0008】本発明に用いられる電解質はリチウム塩であることが好ましい。リチウム塩は特に限定するものではないが、 LiBF_4 、 LiAsF_6 、 LiPF_6 、 LiClO_4 、 $\text{CF}_3\text{SO}_3\text{Li}$ 、 $(\text{CF}_3\text{SO}_3)\text{NLi}$ 、 LiI 、 LiAlCl_4 等が挙げられる。また、これらを混合して用いたり、さらに、 NaClO_4 、 NaBF_4 、 NaI 、 $(n\text{-Bu})_4\text{NClO}_4$ 、 $(n\text{-Bu})_4\text{NBF}_4$ 、 KPF_6 等の塩を単独、または混合して添加しても良い。これらのうちでも電池性能及び取扱上の安全性や毒性などの観点から LiBF_4 および/または LiPF_6 を主たる成分とするものが好ましい。

【0009】本発明の電解液と組み合わせられる正極の活物質としては充放電が可能なものであれば特に限定されるものではないが、リチウム含有遷移金属カルコゲン化合物である $\text{Li}_{1-x}\text{Co}_{1-y-z}\text{Ni}_x\text{M}_z\text{O}_2$ （但しMはNa、Sn、Zr、Fe、Zr等の金属元素、 $0 \leq x < 1$ 、 $0 \leq y, z \leq 1$ ）、 LiMnO_2 、 $\text{Li}_2\text{Mn}_2\text{O}_4$ 及び MnO_2 、 MoO_3 、 V_2O_5 、 V_6O_{13} 、 CuV_2O_7 、 Fe_2O_3 、 Fe_3O_4 、 TiS_2 、 MoS_3 、 FeS_2 、 CuF_2 、 NiF_2 等の無機化合物、フッ化カーボン、グラファイト、気相成長炭素繊維及びその粉砕物、ピッチ系炭素繊維及びその粉砕物等の炭素材料、ポリアセチレン、ポリ-p-フェニレン等の導電性高分子等及びそれらの混合物があげられる。

【0010】本発明の電解液と組み合わせられる負極の活物質としては充放電が可能なものであれば特に制限されるものではないが、例えば特開昭62-90863に記載の種々の炭素質材料および高結晶性の炭素質材料であるグラファイトがあげられる。これらの炭素質材料のうち、本発明の電解液を適用する炭素質材料は d_{002} が0.337nm未満のものが炭素当りのリチウム吸蔵量（利用率）が高くなり好ましい。又、本発明の電解液と組み合わせる負極の活物質はグラファイトと他の炭素質材料とを併用して作成することもでき、例えばこのような炭素質材料としてコークス、アセチレンブラック、活性炭、ニードルコークス、メソフェーズマイクロビーズ等が挙げられる。負極の活物質として本発明の電解液と好ましく組み合わせられる d_{002} が0.337nm未満のグラファイトには、特に限定はなく、人造黒鉛、天然に産する黒鉛、いずれのものであってもよく、また、両者を混合したものであってもよい。人造黒鉛は、石油ピッチ、コールタールピッチ、熱分解炭素、ニードルコークス、フリュードコークス、メソフェーズマイクロビーズ、縮合多環炭化水素などに代表される易黒鉛化性物質を一般に2500℃以上、より好ましくは2800℃以上で熱処理することで得られるものがあげられる。また、そのグラファイトの炭素網面の積層厚みLcは特に

限定するものではないが、好ましくは30nm以上、更に好ましくは50nm以上がよい。30nm未満では利用率が低くなりやすい。

【0011】本発明の電解液と好ましく組み合わせられるグラファイトの形状は球状、不定形等の粉状、繊維状等があり、特に限定するものではないが、粉状では充填密度を大きくしやすいので好ましく用いられる。粒子径に特に限定はないが、そのグラファイトの粒子は、その粒子径が0.1~100 μ mの範囲に含まれる粒子が95重量%以上、好ましくは1~50 μ mの範囲に含まれる粒子が95重量%以上のものが用いられる。0.1 μ m未満の粒子が含まれていると、比表面積が大きくなり、表面で起こる副反応の量が大きくなり、電流効率及び電池容量が低下する。また、100 μ mを越える粗大粒子が含まれると、後述する電極の空孔構造が適さなくなり、充放電サイクルにより容量低下を起こす。また、その比表面積も特に限定するものではないが、比表面積が大きいと副反応が起こり易くなるため、50m²/g以下が良く、好ましくは25m²/g以下、さらに好ましくは15m²/gである。但し、1m²/g未満では、Liイオンの出入りする界面の面積が少なくなり、電極活物質あたりの電流密度が大きくなるため好ましくない。

【0012】限られた容積のケースに電極を詰め込む非水系電池では、この負極の空孔率を低く抑え、電極活物質の充填密度を上げることは電池の容量に大きく影響する。本発明の電解液に組み合わせる負極の空孔構造に特に制限はないが、水銀圧入式ポロシメータにより求めた空孔率および空孔体積の値が、空孔径0.1~10 μ mの範囲にある空孔の占める体積の全空孔体積に対する百分率が80%以上、かつ、空孔率が10~60%であるものが好ましい。さらに好ましくは、空孔径0.5~10 μ mの範囲にある空孔の占める体積の全空孔体積に対する百分率が80%以上、かつ、空孔率が10~50%であるものである。最も好ましくは、空孔径0.5~10 μ mの範囲にある空孔の占める体積の全空孔体積に対する百分率が90%以上かつ空孔率が25~40%である。空孔構造は炭素質材料の形状、大きさ、その分布、表面状態、さらに塗膜作成時の分散条件等の作成条件によって変化させることができ、前記のような空孔構造を採用することで、炭素質材料の充填密度を上げ電池容量を高めることと、低温放電時や高率放電時の電池容量の低下が少なくなり本発明の電解液の効果が強調される。

【0013】本発明の電極の製造方法には、特に制限はない。集電体、合材等を用いることがあるが、集電体としてはCu、Ni等が用いられ、合剤としてはテフロン、ポリエチレン、ニトリルゴム、ポリブタジエン、ブチルゴム、ポリスチレン、スチレン/ブタジエンゴム、多硫化ゴム、ニトロセルロース、シアノエチルセルロース及びアクリロニトリル、フッ化ビニル、フッ化ビニリ

デン、クロロブレン等の重合体などが用いられる。またこの電極を形成する方法として電極活物質と有機重合体を混合し、圧縮成型する方法、有機重合体の溶剤溶液に電極活物質を分散したのち、塗工乾燥する方法、有機重合体の水性あるいは油性分散体に電極活物質を分散した後、塗工乾燥する方法等が知られているが、特に限定するものではない。バインダーの分布が不均一になると好ましくないので、好ましくは有機重合体の水性あるいは油性分散体に電極活物質を分散した後、塗工乾燥する方法、更に好ましくは有機重合体に0.5ミクロン以下の粒子を含む非フッ素系有機重合体を用いるのがよい。

【0014】又、図1に示すように電池の構成要素として、要すればセパレーター、端子、絶縁板等の部品が用いられる。

【0015】

【実施例】以下、実施例および比較例により本発明を更に詳しく説明するがこれに限定されるものではない。実用的な電池は室温における充放電特性のみでなく、低温状態での使用を想定した-20℃での放電特性及び異常充電状態等を想定した高温(150℃)加熱状態での安全性が重要である。

【0016】

【実施例1】グラファイト($d_{002}=0.3355$ nm、 $L_c>100$ nm、平均粒径:約18 μ m)10重量部に対し、スチレン/ブタジエンラテックスを4重量部、増粘剤としてカルボキシメチルセルロース水溶液(固形分1重量%)130重量部、水30重量部を加え混合し、塗工液とした。厚さ10 μ mのCu箔を基材としてこの塗工液を塗布乾燥し、厚さ100 μ m、塗工部目付け93g/m²の負極電極を得た。また、LiCoO₂に対しても、同様にフッ素ゴムをバインダーとしてAl箔を基材として正極電極を得た。上記の方法により得た負極および正極にセパレータをあわせて捲回し、金属製ケース内部に挿入後に電解液を含浸し密閉することで渦巻状電極を有する電池を作成した。用いた電解液は、ECとジエチレングリコールジエチルエーテル(沸点188℃、融点-44℃)の混合溶媒(容積比1:1)で、LiBF₄を1mol/dm³とした。この電池を用いて、室温で0.5mA/cm²の定電流条件で充電および放電を行った結果、電流効率88.3%、放電容量は870mAhであった。また、-20℃においても良好な放電特性を示し、その放電容量は500mAhを越えた。また、150℃に加熱しても液漏れ等は無く、その外観に変化はなかった。

【0017】

【実施例2】実施例1と同一の渦巻状電極を有する電池において、用いた電解液は、ECとジエチレングリコールジエチルエーテル(沸点188℃、融点-44℃)の混合溶媒(容積比1:1)で、LiPF₆を1mol/dm³とした。この電池を用いて、室温で0.5mA/

cm^2 の定電流条件で充電および放電を行った結果、電流効率86.6%、放電容量は850mAhであった。また、 -20°C においても良好な放電特性を示し、その放電容量は500mAh以上であった。また、 150°C に加熱しても液漏れ等はなく、その外観に変化はなかった。

【0018】

【実施例3】実施例1と同一の渦巻状電極を有する電池において、用いた電解液は、ECと酢酸ベンジル（沸点 214°C 、融点 -52°C ）の混合溶媒（容積比1:1）で、 LiBF_4 を $1\text{mol}/\text{dm}^3$ とした。この電池を用いて、室温で $0.5\text{mA}/\text{cm}^2$ の定電流条件で充電および放電を行った結果、電流効率85.9%、放電容量は830mAhであった。また、 -20°C においても良好な放電特性を示し、その放電容量は500mAh以上であった。また、 150°C に加熱しても液漏れ等はなく、その外観に変化はなかった。

【0019】

【実施例4】実施例1と同一の渦巻状電極を有する電池において、用いた電解液は、EC、ジエチレングリコールジエチルエーテル（沸点 188°C 、融点 -44°C ）及びシクロペンタノン（沸点 131°C 、融点 -58°C ）を容積比2:2:1混合し、 LiBF_4 を $1\text{mol}/\text{dm}^3$ を添加したものとした。この電池を用いて、室温で $0.5\text{mA}/\text{cm}^2$ の定電流条件で充電および放電を行った結果、電流効率83.7%、放電容量は840mAhであった。また、 -20°C においても良好な放電特性を示し、その放電容量は500mAh以上であった。また、 150°C に加熱しても液漏れ等はなく、その外観に変化はなかった。

【0020】

*【比較例1】実施例1と同一の渦巻状電極を有する電池において、用いた電解液は、ECに LiBF_4 を $1\text{mol}/\text{dm}^3$ とした。この電池を用いて、 60°C で $0.5\text{mA}/\text{cm}^2$ の定電流条件で充電および放電を行った結果、電流効率81%、放電容量790mAhであった。また、室温および -20°C で充放電を行おうとしたが、充放電できず、実用的な電池にはならなかった。

【0021】

【比較例2】実施例1と同一の渦巻状電極を有する電池において、用いた電解液は、ECと酢酸エチル（沸点 77°C 、融点 -84°C ）の混合溶媒（容積比2:1）で、 LiBF_4 を $1\text{mol}/\text{dm}^3$ とした。この電池を用いて、室温で $0.5\text{mA}/\text{cm}^2$ の定電流条件で充電および放電を行った結果、電流効率84%で放電容量は810mAhで良好であったが、 150°C の加熱によって電池の金属ケースが破壊し、内部の電解液が漏出したため、実用的な電池にはならなかった。

【0022】

【発明の効果】充放電可能な種々の負極および正極と本発明の電解液の組合せにより、常温および低温における放電特性に優れ、かつ高温における安全性の高い実用的な非水系二次電池が得られる。

【図面の簡単な説明】

【図1】図1は本発明の電池の構成例の説明図である。

【符号の説明】

- 1 正極
- 2 負極
- 3 セパレータ
- 4 ケース（負極）
- 5 ハーメチックピン（正極）
- 6 レーザー封口

【図1】

